

JP2004010678

Publication Title:

METHOD FOR PRODUCING (METH)ACRYLIC ACID (SALT)-BASED POLYMER

Abstract:

Abstract of JP2004010678

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a (meth)acrylic acid(salt)-based polymer widely useful in papermaking, detergents, cosmetics, water treatments, fiber treatments, civil engineering and building, agriculture/horticulture, coatings, adhesives, ceramic industry, production processes and other fields, which is a method for inexpensively producing a (meth)acrylic acid (salt)-based polymer having reduced bromination, etc., in the production of the (meth)acrylic acid (salt)-based polymer using a (meth)acrylic acid (salt)-based polymer containing 0.5-10 mass % of impurities as a raw material monomer.

SOLUTION: The method for producing the (meth)acrylic acid (salt)-based polymer comprises, in polymerization using the (meth)acrylic acid (salt) containing 0.5-10 mass % of impurities in an aqueous medium, distilling away the impurities and water during and/or after the polymerization.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-10678
(P2004-10678A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int.C1.⁷C08F 2/16
C08F 20/00

F I

C08F 2/16
C08F 20/00 510

テーマコード(参考)

4J011

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2002-163338 (P2002-163338)	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成14年6月4日 (2002.6.4)	(74) 代理人	100086586 弁理士 安富 康男
		(74) 代理人	100112025 弁理士 玉井 敬憲
		(72) 発明者	塙路 尚武 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地 の1 株式会社日本触媒内
		(72) 発明者	廣田 幸逸 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地 の1 株式会社日本触媒内
		F ターム(参考)	4J011 AA01 AA05 JB26 NA01 NA17 NA19 NA26 NA27 NA29

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリル酸(塩)系重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 製紙、洗剤や化粧品、水処理、繊維処理、土木建築や農・園芸、塗料や接着剤、窯業、製造プロセス、その他の分野において多岐にわたって使用される(メタ)アクリル酸(塩)系重合体の製造方法であって、不純物を0.5~1.0質量%含む(メタ)アクリル酸(塩)を原料単量体として用いて(メタ)アクリル酸(塩)系重合体を製造するに際し、低臭化等された(メタ)アクリル酸(塩)系重合体を廉価に製造する方法を提供する。

【解決手段】 不純物を0.5~1.0質量%含む(メタ)アクリル酸(塩)を用いて水性媒体中で重合するに際し、重合中及び/又は重合後に、不純物を水と共に留去する(メタ)アクリル酸(塩)系重合体の製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

不純物を0.5～10質量%含む(メタ)アクリル酸(塩)を用いて水性媒体中で重合するに際し、重合中及び／又は重合後に、該不純物を水と共に留去することを特徴とする(メタ)アクリル酸(塩)系重合体の製造方法。

【請求項 2】

前記(メタ)アクリル酸が、原料ガスを分子状酸素を用いて接触酸化してなる酸化反応ガスを冷却及び／又は水に吸収して得られるものであることを特徴とする請求項1記載の(メタ)アクリル酸(塩)系重合体の製造方法。

10

重合中及び／又は重合後に、アルカリ剤を用いて(メタ)アクリル酸(塩)系重合体を中和する工程を更に含む

ことを特徴とする請求項1又は2記載の(メタ)アクリル酸(塩)系重合体の製造方法。

【請求項 3】

中和時に、不純物を水と共に留去する

ことを特徴とする請求項3記載の(メタ)アクリル酸(塩)系重合体の製造方法。

【請求項 4】

不純物を水と共に留去した後、(メタ)アクリル酸(塩)系重合体に(重)亞硫酸(塩)を添加する

20

ことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の(メタ)アクリル酸(塩)系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、(メタ)アクリル酸(塩)系重合体の製造方法に関する。より詳しくは、(メタ)アクリル酸(塩)を必須とする単量体成分を水性媒体中で重合することにより(メタ)アクリル酸(塩)系重合体を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

(メタ)アクリル酸(塩)系重合体は、例えば、製紙、洗剤や化粧品、水処理、繊維処理、土木建築や農・園芸、塗料や接着剤、窯業、製造アロセス、その他の分野において多岐にわたって使用されている。(メタ)アクリル酸(塩)系重合体の製造方法としては、例えば、(メタ)アクリル酸(塩)を原料単量体とし、重合溶媒として水性媒体を用いて重合することにより行うことができる。

30

【0003】

このような(メタ)アクリル酸(塩)系重合体を製造するための原料単量体の1つである(メタ)アクリル酸は、アロビレン等を分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化する製造方法により工業的に生産されている。この製造方法においては、接触気相酸化して得た酸化反応ガスを(メタ)アクリル酸捕集塔に導いて水と接触させて冷却、吸収捕集することにより、(メタ)アクリル酸を含む水溶液が得られることになるが、酸化反応の転化率が低い場合等においては、未反応物や副生物等の不純物が含まれることになることから、多くの段数を有する蒸留装置による蒸留法により、(メタ)アクリル酸を含む水溶液から(メタ)アクリル酸を分離、精製する工程を経ることにより製品が製造されている。例えば、特開平8-40974号公報や特開平9-157218号公報には、このような(メタ)アクリル酸の製造方法に関して開示されている。

40

【0004】

ところで、このように多くの段数を有する蒸留装置により、(メタ)アクリル酸を分離、精製する工程を経て製造される原料単量体である(メタ)アクリル酸は、品質に優れた(メタ)アクリル酸(塩)系重合体を製造することができるものであるが、このような分離、精製する工程を経ていない粗製のものは、少ない製造工程により得られるために安価で

50

あることから、これを(メタ)アクリル酸(塩)系重合体の原料単量体に用いることができれば、工業的に各種の分野で有用な(メタ)アクリル酸(塩)系重合体を安価に提供することが可能となる。なお、(メタ)アクリル酸を中和することにより(メタ)アクリル酸塩とし、これを必須として重合することにより(メタ)アクリル酸塩系重合体を得ることもできる。

しかしながら、粗製の原料単量体を用いて得られる(メタ)アクリル酸(塩)系重合体は、臭気を有し、着色したものとなることから、この点を改善する工夫の余地があり、従来には、このような(メタ)アクリル酸(塩)系重合体の低臭化等を目的とした技術はなかった。

【0005】

10

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、不純物を0.5~10質量%含む(メタ)アクリル酸(塩)を原料単量体として用いて(メタ)アクリル酸(塩)系重合体を製造するに際し、低臭化等された(メタ)アクリル酸(塩)系重合体を廉価に製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0006】

20

【課題を解決するための手段】

本発明の製造方法に係る発明は、不純物を0.5~10質量%含む(メタ)アクリル酸(塩)、すなわち粗製(メタ)アクリル酸(塩)を原料単量体とし、水性媒体を用いて(メタ)アクリル酸(塩)系重合体を重合すると、様々な用途分野において有用な(メタ)アクリル酸(塩)系重合体を廉価に提供することが可能となることに着目し、重合中及び/又は重合後に、水性媒体の一部又は全部を蒸発させることにより、(メタ)アクリル酸(塩)中の不純物の一部又は全部を水と共に留去する工程を含んでなると、蒸発により(メタ)アクリル酸(塩)中に含まれていた副生物等の不純物の一部又は全部が取り除かることになり、粗製の原料単量体を用いて得られる(メタ)アクリル酸(塩)系重合体の低臭化等を達成することができることを見いだし、上記課題をみごとに解決することができる想到した。また、水性媒体の一部又は全部を蒸発させる手段として中和熱を利用することにより、ユーティリティー費用を節約することができることとなり、結果として製品を更に廉価に製造することができるうことや、(メタ)アクリル酸(塩)系重合体の製造において、不純物を水と共に留去した後、(重)亞硫酸(塩)を添加すると、残存する原料単量体や不純物に由来する臭気が抑制されて更に製品の低臭化を実現することができることも見いだし、本発明に到達したものである。

【0007】

30

すなわち本発明は、不純物を0.5~10質量%含む(メタ)アクリル酸(塩)を用いて水性媒体中で重合するに際し、重合中及び/又は重合後に、該不純物を水と共に留去する(メタ)アクリル酸(塩)系重合体の製造方法である。

以下に本発明を詳述する。

【0008】

40

本発明の製造方法においては、不純物を0.5~10質量%含む(メタ)アクリル酸(塩)を必須とする単量体成分を水性媒体中で重合することにより(メタ)アクリル酸(塩)系重合体を製造することとなる。なお、(メタ)アクリル酸(塩)系重合体とは、(メタ)アクリル酸系重合体又は(メタ)アクリル酸塩系重合体を意味し、また、(メタ)アクリル酸(塩)とは、(メタ)アクリル酸及び/又は該(メタ)アクリル酸の中和物を意味する。

上記不純物を0.5~10質量%含む(メタ)アクリル酸(塩)の形態としては、ホルムアルデヒドを0.1質量%以上含む形態、ホルムアルデヒドを0.3質量%以上含む形態、ホルムアルデヒドを0.5質量%以上含む形態や、酢酸を1質量%以上含む形態、酢酸を3質量%以上含む形態等が挙げられ、これらは本発明の好ましい実施形態である。なお、本発明においては、水は不純物とは見なさない。また、これらの質量%は、(メタ)アクリル酸と不純物との合計を100質量%としたときの値である。すなわち、不純物が0

50

5～10質量%である基準は「(メタ)アクリル酸と不純物の合計」であり、「(メタ)アクリル酸塩と不純物の合計」ではない。

【0009】

本発明において、酸型単量体である(アクリル酸、メタクリル酸)使用の場合、重合中に水性媒体を蒸発させると不純物だけでなく酸型単量体も反応系外に留去されて原料ロスになることから、この場合、重合後に水性媒体を蒸発させて不純物を反応系外に留去することが好ましい。これに対して、塩型単量体(アクリル酸塩、メタクリル酸塩)使用の場合、塩型単量体は留去しないので重合中に水性溶媒を蒸発させてもよく、この場合、重合中及び/又は重合後に水性媒体を蒸発させて不純物を系外に留去することが好ましい。

【0010】

本発明では、上記(メタ)アクリル酸が、原料ガスを分子状酸素を用いて接触酸化してなる酸化反応ガスを冷却及び/又は水に吸収して得られるものであることが好適である。原料ガスとしては、アクリル酸の場合には、プロピレン及び/又はアクロレインを用いることとなり、メタクリル酸の場合には、イソブチレン及び/又はメタクロレインを用いることとなる。

このような(メタ)アクリル酸としては、後述するように、(メタ)アクリル酸を分離、精製する工程を経ていないものが好適であり、具体的には、原料ガスを分子状酸素を用いて接触酸化してなる酸化反応ガスを反応器中で生成させた後に、(1)酸化反応ガスを(メタ)アクリル酸捕集塔に導入し、酸化反応ガスを冷却及び/又は水に吸収して得られる(メタ)アクリル酸、また、(2)酸化反応ガスを(メタ)アクリル酸捕集塔に導入し、酸化反応ガスを冷却及び/又は水に吸収させ、更に放散塔に導入して得られる(メタ)アクリル酸が好ましい。

【0011】

本発明においては、(メタ)アクリル酸(塩)系重合体の製造方法が、重合中及び/又は重合後に、不純物を水と共に留去する工程を含んでなる。すなわち(メタ)アクリル酸(塩)を必須とする単量体成分の水性媒体中の重合中及び/又は重合後に水性媒体の一部又は全部を蒸発させ、(メタ)アクリル酸(塩)中の不純物の一部又は全部が水と共に留去され、(メタ)アクリル酸(塩)の重合を行う反応器(反応系)外に取り除かることとなるように操作することになる。水性媒体を蒸発させて留去する量としては、(メタ)アクリル酸(塩)系重合体が低臭化されたり、着色が抑制されたりすることとなるよう、製品の形態等に応じて適宜設定すればよいが、使用した原料の(メタ)アクリル酸(塩)中に含まれていた不純物の量を100質量%とすると、(メタ)アクリル酸中の不純物が5質量%以上留去される量とすることが好ましい。より好ましくは30質量%以上留去される量であり、更に好ましくは50質量%以上留去される量であり、特に好ましくは80質量%以上留去される量であり、最も好ましくは85質量%以上留去される量である。

【0012】

上記(メタ)アクリル酸(塩)系重合体の製造方法では、重合中及び/又は重合後に、アルカリ剤を用いて(メタ)アクリル酸(塩)系重合体を中和する工程を更に含むことが好ましく、また、中和時に、不純物を水と共に留去することが好ましい。(メタ)アクリル酸系重合体の中和により、中和熱が発生し、これを利用することにより効率的に水性媒体の一部又は全部を蒸発させて(メタ)アクリル酸(塩)中の不純物を水と共に留去することが可能となる。このように中和熱を利用する場合、重合初期から中和することも可能である。また、不純物を水と共に留去するときは、中和により水性媒体が蒸発しているときは中和開始時から中和完了時までのいずれであってもよい。この場合において使用される(メタ)アクリル酸(塩)系重合体は、中和されていない形態の酸基を有するものであり、完全中和されていない形態の重合体である。なお、この場合には、中和熱が水性媒体の一部又は全部の蒸発に利用される限り、加熱しながら中和熱を利用してもよい。

【0013】

本発明においては、酸基を持つ酸型重合体でも酸基を持たない塩型重合体でも製造することができるが、酸基を持つ場合には、その酸基は原料としての(メタ)アクリル酸に由来

10

20

30

40

50

するが、最初から酸部分を中和した原料を使用してもよい。また、全部塩型の（メタ）アクリル酸塩を使用する場合、重合中の中和や重合後の中和時に中和熱が出ないので加熱が必要であるが、その場合は、不純物を留去できるように加熱すればよい。また、必要に応じ重合体を製造してから中和してもよい。

【0014】

上記中和工程で用いられるアルカリ剤としては、ナトリウム、カリウム等の1価金属、マグネシウム、カルシウム等の2価金属、アンモニア、有機アミン等で中和することが好適であり、中でもナトリウムが好ましい。また、（メタ）アクリル酸（塩）系重合体の中和度としては、本発明によって得られる（メタ）アクリル酸（塩）系重合体の用途等に応じて適宜設定すればよい。

10

【0015】

上記（メタ）アクリル酸（塩）系重合体の製造方法ではまた、不純物を水と共に留去した後、（メタ）アクリル酸（塩）系重合体に（重）亞硫酸（塩）を添加することが好ましい。（重）亞硫酸（塩）を添加することにより、（メタ）アクリル酸（塩）系重合体がより低臭化されたり、着色がより抑制されたりすることとなる。

上記（重）亞硫酸（塩）とは、亞硫酸、重亞硫酸、これらを上記アルカリ剤等により中和した塩であり、1種又は2種以上を用いることができる。

上記（重）亞硫酸（塩）の添加量としては、（メタ）アクリル酸（塩）系重合体が低臭化されたり、着色が抑制されたりすることとなるように、適宜設定すればよいが、（メタ）アクリル酸（塩）系重合体100重量部に対して、0.01重量部以上が好ましく、また、10重量部以下が好ましい。より好ましくは、0.05重量部以上であり、また、1重量部以下である。

20

上記（重）亞硫酸（塩）の添加時期であるが、不純物を水と共に留去した後であればよいが、使用した原料の（メタ）アクリル酸（塩）中に含まれていた不純物の量を100質量%とすると、（メタ）アクリル酸中の不純物が5質量%以上留去できたりと引き以降に添加することが好ましい。より好ましくは80質量%以上留去できたりと引き以降であり、更に好ましくは50質量%以上留去できたりと引き以降であり、特に好ましくは80質量%以上留去できたりと引き以降であり、最も好ましくは85質量%以上留去できたりと引き以降である。また、（メタ）アクリル酸（塩）系重合体の重合完了後が好ましい。

【0016】

30

以下では、原料ガスを分子状酸素を用いて接触酸化してなる酸化反応ガスを冷却及び／又は水に吸収して得られる（メタ）アクリル酸等の本発明で使用する原料（メタ）アクリル酸（塩）の製造方法、及び、上記（メタ）アクリル酸（塩）を用いる（メタ）アクリル酸（塩）系重合体の重合方法等について説明する。

本発明で使用する原料（メタ）アクリル酸としては、多くの段数を有する蒸留装置による蒸留法により、分離、精製する工程を経て（メタ）アクリル酸を製造する工程において、分離、精製する工程を経ていないものを用いることが好ましい。

【0017】

40

図1に、多くの段数を有する蒸留装置による蒸留法により、分離、精製する工程を経るアクリル酸の製造工程の概念図を示す。この製造工程においては、まず、反応器101において製造原料の反応を行い、次に、得られたアクリル酸含有ガスを、アクリル酸捕集塔102で捕集水に吸収させてアクリル酸水溶液とし、更に、そのアクリル酸水溶液を、放散塔103、共沸分離塔104、軽沸点物分離塔106及び高沸点物分離塔107に通すことでアクリル酸を得ることができるようになる。なお、放散塔103とは、主にアクリル酸を除去するためのものである。

【0018】

本発明のアクリル酸としては、アクリル酸の製造工程においてアロビレン及び／又はアクリル酸を接触気相酸化反応器から取り出し、次に水補集工程として補集器で水と接触させて得られるものであり、アクリル酸やアルデヒドやアセトンや酢酸等の副生物（不純物）を含有するアクリル酸を使用することが好ましい。なお、上記副生物としては原料の

50

アクリロレイン等も含まれる。

また、上記補集器で水と接触させて得られる当該アクリル酸を、更に共沸分離塔の前段工程である放散塔で、含まれるアクリロレイン等の副生物（不純物）を放散させた後のアクリル酸も使用することができます。上記の水補集工程や放散工程等の工程から取り出したアクリル酸は、不純物を0.5から10%含むアクリル酸である。通常純度を高めるために、更に共沸分離塔、軽沸点物分離塔、高沸点物分離塔を経て、高い純度のアクリル酸が得られる。本発明において使用できるアクリル酸は、具体的には、これらの工程の途中よりライシン等を使用し抜き出すことによって得られた不純物を0.5から10%含むアクリル酸である。また、不純物を上記範囲内に含んでいるアクリル酸であれば、これら説明した工程の取り出し位置に限定されることなく、本発明の製造方法に使用することができます。

10

【0019】

上記アクリル酸の製造方法としては、まず、反応器101にアロピレン及び／又はアクリロレイン等の製造原料とフレッシュエアーとをライン1から導入し、アロピレン及び／又はアクリロレイン等の製造原料を接触気相酸化する。

次に、得られた酸化反応ガスであるアクリル酸含有ガスをライン2からアクリル酸捕集塔102に導入し、ライン8から導入した水と接触させてライン4からアクリル酸及びアクリロレインやホルムアルデヒドやアセトンや酢酸等の原料や副生物を含有するアクリル酸水溶液を得る。また、アクリル酸捕集塔102においてアクリル酸含有ガスからアクリル酸を捕集した後のガスは、ライン5から燃焼工程を経て廃ガスとして排出したり、ライン6からアロピレンの接触気相酸化を行う反応器101へ戻すことになる。

20

【0020】

上記アクリル酸捕集塔102より得たアクリル酸水溶液を、ライン4から放散塔103に導入し、放散塔103においてアクリル酸水溶液中に溶解しているアクリロレインやホルムアルデヒドやアセトンや酢酸等を放散させた後に、ライン7から共沸分離塔104に導入する。また、放散塔103において放散したガスは、ライン8を経てアクリル酸捕集塔102に循環することになる。

上記放散塔103は、更に設置されてもよく、設置する位置や数としては、取り除く不純物によって適宜設定すればよい。

【0021】

上記共沸分離塔104では、ライン7からアクリル酸水溶液が、ライン9から共沸溶剤がそれぞれ供給されて蒸留を行い、共沸分離塔104の塔頂から水および共沸溶剤を含有する共沸混合物を留出させ、塔底からは酢酸等を含むアクリル酸を得る。共沸分離塔104の塔頂から留出した水および共沸溶剤を含有する共沸混合物は、ライン10から貯槽105に入り、主として共沸溶剤からなる有機相と、主として水からなる水相とに分離する。有機相は、ライン9を経て共沸分離塔104に循環し、水相は、ライン11を経てアクリル酸捕集塔102に循環し、ライン2からのアクリル酸含有ガスを吸収する捕集水として用いられる。

80

【0022】

上記共沸分離塔104の塔底から抜き出したアクリル酸は、残存する酢酸等を除去するために、ライン12を経て軽沸点物分離塔106に入る。この軽沸点物分離塔106では、酢酸等を分離して塔頂からライン13を経て除去し、塔底からはライン14を経て実質的に酢酸等を含まないアクリル酸を得ることになる。軽沸点物分離塔106により得られたアクリル酸は不純物がほぼ取り除かれたものであるので、そのまま様々な化合物の製造原料として用いることができる。

40

【0023】

上記軽沸点物分離塔106で不純物をほぼ取り除かれたアクリル酸は、更に不純物を取り除くために、ライン14を経て高沸点物分離塔107に入る。この高沸点物分離塔107において、高沸点物を分離して塔底からライン15を経て除去することで、塔頂からライン16を経て更に不純物の少ないアクリル酸を得ることができる。

【0024】

50

上記アクリル酸の製造工程のうち、本発明におけるアクリル酸としては、アクリル酸捕集塔102より得られるアクリル酸を含有する水溶液、及び、放散塔103より得られるアクリル酸を含有する水溶液が好ましいが、アクリル酸捕集塔102より得られるアクリル酸を含有する水溶液がより好ましい。このようなアクリル酸の一部又は全部を中和することにより、アクリル酸塩を得ることができる。

【0025】

本発明における(メタ)アクリル酸(塩)系重合体の重合方法において、単量体成分としては、(メタ)アクリル酸(塩)を必須とするが、(メタ)アクリル酸(塩)以外の単量体を含有してもよい。

【0026】

上記(メタ)アクリル酸塩としては、(メタ)アクリル酸を1価金属、2価金属、アンモニア、有機アミン等で中和してなる中和物、すなわち(メタ)アクリル酸ナトリウム、(メタ)アクリル酸カリウム、(メタ)アクリル酸マグネシウム、(メタ)アクリル酸カルシウム、(メタ)アクリル酸アンモニウム等が好適である。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、(メタ)アクリル酸ナトリウムが好ましい。より好ましくは、アクリル酸ナトリウムである。

また、全単量体中の(メタ)アクリル酸(塩)の占める割合は、30モル%以上が好ましい。

【0027】

上記(メタ)アクリル酸(塩)以外の単量体としては、 α -ヒドロキシ(メタ)アクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸系単量体；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸系単量体；ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、ステレンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルアロパンスルホン酸、3-アリロキシ-2-ヒドロキシアロパンスルホン酸、スルホエチル(メタ)アクリレート、スルホアロビル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシスルホアロビル(メタ)アクリレート、スルホエチルマレイミド等の不飽和スルホン酸系単量体；(メタ)アクリルアミドメタンホスホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルアロパンホスホン酸等の不飽和ホスホン酸系単量体；これら酸系単量体を1価金属、2価金属、アンモニア、有機アミン等で中和してなる中和物；(メタ)アクリルアミド、七-アチル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド系単量体；(メタ)アクリル酸エステル、ステレン、2-メチルステレン、酢酸ビニル等の疎水性単量体；3-メチル-2-ブテン-1-オール(フレノール)、3-メチル-3-ブテン-1-オール(イソフレノール)、2-メチル-3-ブテン-2-オール(イソフレンアルコール)、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリアロビレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノイソフレノールエーテル、ポリアロビレングリコールモノイソフレノールエーテル、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリアロビレングリコールモノアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテル、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、ビニルアルコール等の水酸基を有する不飽和単量体；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノアロビル(メタ)アクリレート等のカチオン性単量体；(メタ)アクリロニトリル等のニトリル系単量体等が好適である。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。全単量中のこれら(メタ)アクリル酸及び/又は(メタ)アクリル酸塩以外の単量体の占める割合は70モル%以下が好ましい。

【0028】

上記(メタ)アクリル酸(塩)系重合体の重合方法としては、熱重合方法、光重合方法等が好適である。

上記熱重合方法としては、上述したような単量体成分、熱重合開始剤、必要に応じて連鎖移動剤等を重合溶媒と共に加熱して重合を行うことになる。

【0029】

10

20

30

40

50

本発明において熱重合開始剤としては、水性媒体に可溶な広い範囲の重合開始剤が使用可能であるが、例えば、過酸化水素；過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；2, 2'-アソビス(2-アミジノブロバン)2塩酸塩、4, 4'-アソビス-(4-シアノバレン酸)、2, 2'-アソビスイソブチロニトリル等のアソ系化合物；過酢酸、過コハク酸等の有機過酸化物；空気、酸素、オゾン等の無機系酸化剤等が好適である。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

【0030】

上記熱重合開始剤の使用量としては、単量体成分100質量%に対して、0.01~5質量%が好ましい。ガス状の無機系酸化剤の使用量については、後述する無機系還元剤と併用されることが好適であるが、該無機系還元剤1モルに対して、標準状態に換算し10L以上であることが好ましい。

10

【0031】

上記熱重合方法においては、重合促進剤を用いてもよく、広い範囲の重合促進剤が使用可能である。

上記重合促進剤としては、アスコルビン酸(塩)や有機アミン類等の有機系還元剤；重硫酸(塩)や亞硫酸(塩)等の無機系還元剤；コバルト塩、鉄塩、銅塩、セリウム塩、ニッケル塩、マンガン塩、モリブデン塩、ジルコニウム塩、バナジウム塩、亞鉛塩等の遷移金属塩等が好適であり、中でも、無機系還元剤が好ましい。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

20

上記重合促進剤の使用量としては、有機系還元剤を使用する場合は、単量体成分100質量%に対して、0.01~5質量%が好ましい。無機系還元剤を使用する場合は、単量体成分100質量%に対して、0.01~30質量%が好ましい。また、遷移金属塩を使用する場合は、単量体成分100質量%に対して、0.01~100PPMが好ましい。

【0032】

本発明にかかる重合溶媒は、水性溶媒が好適である。水性溶媒とは、水、並びに、水と、水に可溶な有機溶媒との混合溶媒を示す。該有機溶媒としては、具体的には、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-アプロピルアルコール、イソアプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、セーブチルアルコール等の低級アルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等の低級ケトン類；ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル等のエーテル類等が挙げられるが、特に限定されるものではない。これら有機溶媒は、必要に応じて、1種類を用いてもよく、また2種類以上を用いてもよい。水性溶媒として混合溶媒を用いる場合における水と有機溶媒との割合は、特に限定されるものではない。上記例示の水性溶媒のうち、水が特に好ましい。また、水性溶媒として混合溶液を用いる場合には、重合反応後、蒸留等の方法によって反応溶液から有機溶媒を除去した後、必要に応じて水を追加して、該反応溶液を水溶液とすることが望ましい。上記低級アルコール類やケトン類は、連鎖移動剤としての作用も備えている。

30

【0033】

上記熱重合方法における重合条件において、重合開始時ににおける単量体成分の反応液中の濃度(単量体濃度)としては、単量体成分の組成、熱重合開始剤の種類や使用量等に応じて適宜設定すればよいが、20質量%以上であり、また、70質量%以下であることが好ましいが、より好ましくは、25~65質量%であり、更に好ましくは、30~60質量%であり、特に好ましくは、35~55質量%であり、最も好ましくは、40~50質量%である。単量体濃度を高くすることで、生産性を向上させることができる面でより有利である。また、反応温度としては、30~120℃が好ましい。より好ましくは、50~110℃であり、更に好ましくは、90~105℃である。更に、重合時間としては、0.5~10時間が好ましい。より好ましくは、1~8時間である。

40

【0034】

上記連鎖移動剤としては、例えば、チオグリコール酸、チオ酢酸、メルカプトエタノール等の含硫黄化合物；亞磷酸、亞磷酸ナトリウム等の亞磷酸系化合物；次亞磷酸、次亞磷酸

50

ナトリウム等の次亜塩酸系化合物：メチルアルコール、エチルアルコール、イソアロヒルアルコール、n-ブチルアルコール等のアルコール類等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、次亜塩酸系化合物が好ましい。より好ましくは、次亜塩酸ナトリウムである。

上記連鎖移動剤の使用量としては、重合濃度や重合開始剤との組み合わせ等により適宜設定すればよいが、単量体成分1モルに対して、0.0001モル以上が好ましく、また、0.2モル以下が好ましい。0.001モル以上で0.1モル以下が更に好ましく、0.005モル以上で0.05モル以下が特に好ましい。

【0035】

本発明において製造された(メタ)アクリル酸(塩)系重合体は、様々な分野で用いられる、例えば、製紙分野では、塗工紙用の顔料分散、塗工紙用のラテックスの安定化、塗工カラーラーのレオロジー調整、パルプ漂白時のH₂O₂の安定化、パルプ・蒸解時のスケール防止等；洗剤分野では、衣料用粉末洗剤のビルダー、自動食器洗い器用洗剤のビルダー、各種粉末及び液体洗剤のビルダー等；水処理分野では、ポイラーや冷却塔等のスケール防止、鉄鋼用集塵水のスケール防止、地熱発電のスケール防止、その他種々のスケール防止、腐食防止等；繊維処理分野では、精錬や漂白時等のキレート剤、分散染料のマイグレーション防止等；土木建築分野や農・園芸分野では、堀削用添加剤、セメント硬化遮延剤等；塗料分野では、塗料用顔料の分散等；窯業分野では、キャスター耐火物の分散剤、陶土の解こう分散剤等；その他の分野では、脱臭剤、粉鉄鉱石バインダー、焼入冷却液の製造、吸湿剤、乾燥剤等の用途に好適に用いられる。

10

20

【0036】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「重量部」を、「%」は「質量%」を意味するものとする。

【0037】

実施例1

図2は、(メタ)アクリル酸を反応させるとときに用いる反応容器及びその周辺器具を示す概念図であるが、その図2に示す機器、冷却器及び温度計を付した容量2Lのガラス製5つ口フラスコにイオン交換水280.7部を仕込み、系の沸点まで昇温した。冷却器で凝縮した蒸気は反応系内に還流した。次いで別々の滴下ノズルより、表1に示した品質の粗製(メタ)アクリル酸としてアクリル酸(図1における放散塔103のホトム液)71.4%濃度の水溶液1050部、過硫酸ナトリウム15%水溶液50.6部及び次亜塩酸ナトリウム45%水溶液90.1部を滴下した。粗製アクリル酸水溶液は120分で等速添加した。過硫酸ナトリウム15%水溶液は125分で等速添加した。次亜塩酸ナトリウム45%水溶液は滴下開始して12分で18部を添加した。その後の12分～120分区間は残りの72.1部を添加した。滴下期間中、重合系の温度は沸点とした。

30

【0038】

【表1】

成分	含量
アクリル酸	71.4%
酢酸	3.4%
フルフラール	220ppm
プロピオン酸	124ppm
アクリル酸ダイマー	3524ppm
無水マレイン酸	8300ppm
メキノン	527ppm
ハイドロキノン	438ppm
ホルムアルデヒド	0.69%
水	残量

10

【0039】

過硫酸ナトリウム15%水溶液添加終了後、同温度で5分間保持することにより重合を完結した。次いで、粗製アクリル酸水溶液、過硫酸ナトリウム15%水溶液及び次亜硫酸ナトリウム45%水溶液の3本の滴下ノズルを取り外した。次に、重合後に水を留去せるとときに用いる反応容器及びその周辺器具を示す概念図である図8に示すように、水酸化ナトリウム用の滴下ロートを取り付けた。また、蒸気を系外に排出するラインを設けた。水酸化ナトリウム48%水溶液850部を1時間で滴下した。

20

このようにして、重合後中和を行った。なお、温度は、重合時と同じく反応液が還流する温度を維持し、水とともに不純物を系外に留去した。

【0040】

発生した蒸気は冷却器で冷却され水溶液として凝縮水受器に回収した。凝縮水量は155部であった。このようにして固体分濃度が48.8%のポリアクリル酸ナトリウム（重量平均分子量6400、中和度98モル%）水溶液を得た。該ポリアクリル酸ナトリウム水溶液の臭気確認を行った。若干の臭気は確認されたが強い臭気ではなかった。

30

また、図8で示した凝縮水には、実施例1で使用したアクリル酸水溶液に含有されるアルデヒドや酢酸等の不純物が含まれ、本発明の製法により系外に留去されていることを確認した。なお、上記留去工程により、もともと原料中に含まれている不純物総量のうち、約55%が系外に留去されていることがわかった。

【0041】

実施例2

実施例1で得られた固体分濃度が48.8%のポリアクリル酸ナトリウム（中和度98モル%）水溶液100重量部に対して35%重亜硫酸ナトリウム水溶液0.6重量部を添加して臭気確認を行った。殆ど確認できない程度まで臭気は低下した。

40

【0042】

比較例1

図8における蒸気を系外に排出するラインを設けずに、蒸気を凝縮水として全量を反応系内に還流した他は実施例1と同様にして反応を行った。このようにして中和度が98モル%のポリアクリル酸ナトリウムを得たが、その固体分濃度は45.6%と低く、臭気が強かった。

【0043】

実施例3

容量8Lのピーカーにイオン交換水896.4部及び水酸化ナトリウム48%水溶液850部を入れた。マグネットチャクスターで攪拌下、実施例1で用いたのと同じ粗製アクリル酸水溶液1050部を添加した。粗製アクリル酸を添加していくと中和熱により反応液

50

の温度が上昇するが、終始 15~25℃となるように冷却しながら中和した。このようにして中和度が 98 モル% のアクリル酸ナトリウム 35% 水溶液を得た。

実施例 1 で用いたのと同じ重合容器に、イオン交換水 549.5 部を仕込み系の沸点まで昇温した。冷却器で凝縮した蒸気は反応系内に還流した。次いで別々の滴下ノズルより、上記アクリル酸ナトリウム 35% 水溶液 1571.4 部、過硫酸ナトリウム 15% 水溶液 28.5 部、次亜リン酸ナトリウム 45% 水溶液 50.6 部を滴下した。アクリル酸ナトリウム 35% 水溶液及び次亜リン酸ナトリウム 45% 水溶液は 120 分で等速滴下した。過硫酸ナトリウム 15% 水溶液は 125 分で等速滴下した。滴下期間中、重合系の温度は沸点とした。過硫酸ナトリウム 15% 水溶液滴下終了後、同温度で 5 分間保持することにより重合を完結した。次に、3 本の滴下ノズルを取り外し、水を留去させる周辺器具を取り付けた後、ヒーターで反応液を加熱して 236 部の水を留去した。このようにして固体分濃度が 29.5% のポリアクリル酸ナトリウム（重量平均分子量 4500、中和度 98 モル%）水溶液を得た。該ポリアクリル酸ナトリウム水溶液の臭気確認を行った。殆ど臭気は確認されなかった。なお、上記留去工程によりもともと原料中に含まれていた不純物総量のうち、約 7.3% が系外に留去されていることが分かった。

【0044】

比較例 2

水を留去させなかつた他は実施例 3 と同様にして固体分濃度が 26.3% のポリアクリル酸ナトリウム（重量平均分子量 4500、中和度 98 モル%）水溶液を得た。該ポリアクリル酸ナトリウム水溶液の臭気はかなり強かつた。

【0045】

【発明の効果】

本発明の（メタ）アクリル酸（塩）系重合体の製造方法は、上述したような構成であるので、不純物を 0.5~1.0 質量% 含む（メタ）アクリル酸（塩）を原料単量体として用いて（メタ）アクリル酸（塩）系重合体を製造するに際し、低臭化等された（メタ）アクリル酸（塩）系重合体を廉価に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は、（メタ）アクリル酸の製造工程を示す概念図である。

【図 2】図 2 は、実施例 1 において使用した、（メタ）アクリル酸を反応させるときに用いる反応容器及びその周辺器具の概念図である。

【図 3】図 3 は、実施例 1 において使用した、重合後に水を留去するときに用いる反応容器及びその周辺器具の概念図である。

【符号の説明】

1~16 ライン

101 反応器

102 （メタ）アクリル酸捕集塔

103 放散塔

104 共沸分離塔

105 脱槽

106 軽沸点物分離塔

107 高沸点物分離塔

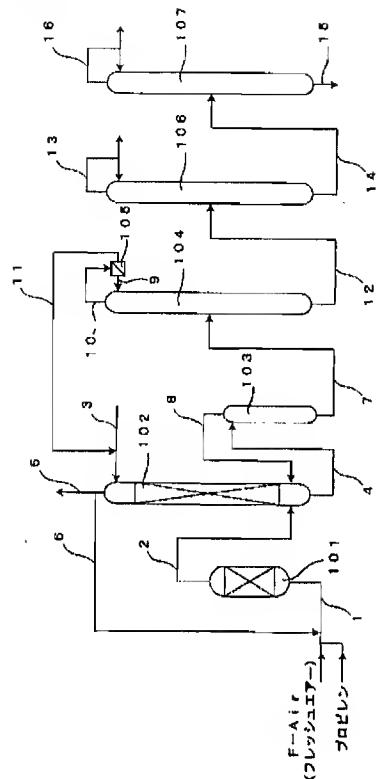
10

20

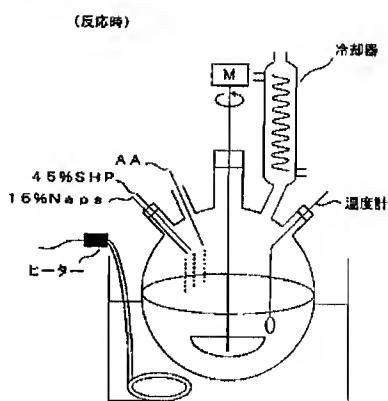
30

40

【図 1】

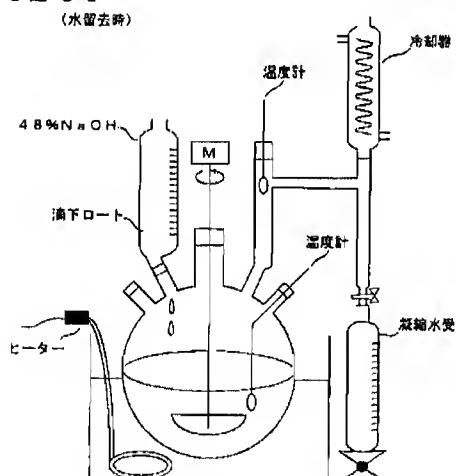


【図 2】



AA : 粗製アクリル酸水溶液
SHP : 次亜リン酸ナトリウム水溶液
NaP_s : 過酸塩ナトリウム水溶液

【図 3】



NaOH : 水酸化ナトリウム水溶液